

AUSLEGESCHRIFT
1209 561

Nummer: 1 209 561
Aktenzeichen: B 74720 IV a/12 k
Anmeldetag: 18. Dezember 1963
Auslegungstag: 27. Januar 1966

1

Es ist bekannt, Cyanwasserstoff durch Spalten von Formamiddampf bei Temperaturen oberhalb 360°C unter vermindertem Druck in Gegenwart von Katalysatoren herzustellen. Als Katalysator verwendet man gemäß der deutschen Patentschrift 1 007 303 Ferrioxyd, dessen schädliche Nebenreaktionen fördernde Aktivität in ebenfalls bekannter Weise durch teilweise oder vollständige Bindung an Säuren unter Bildung von Salzen, die bei der gewünschten Reaktionstemperatur beständig sind, oder durch Kombination mit einem oder mehreren nichtflüchtigen Oxyden von ein- bis sechswertigen Metallen verringert ist. Die Bindung des Ferrioxydes kann z. B. durch Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure erfolgen. Das Eisenoxyd kann auch als spinellartiges Mischoxyd mit einem Oxyd eines zweiwertigen Metalls vorliegen, wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch Oxyde ein-, drei-, vier-, fünf- oder sechswertiger Metalle ersetzt werden kann. Das molare Verhältnis von Eisenoxyd zur Summe dieser Oxyde liegt im Bereich von 1:4 bis 4:1. Die mit solchen bekannten Katalysatoren erreichten Cyanwasserstoffausbeuten liegen bei 91 bis 93%.

Die Lebensdauer der Katalysatoren, die z. B. in pelletisierter Form oder als in Strangpressen gefertigte Katalysatorkörner eingesetzt werden, liegt bei etwa einem Jahr. Nach dieser Zeit wird die Aktivität zugunsten von Nebenreaktionen so verschoben, daß die Ausbeuten an Blausäure erheblich unter 90% liegen. Beim Ausbau des Katalysators aus der Spaltapparatur stellt man fest, daß die Katalysatorkörner teilweise in kleine, bis zur Staubbefreiheit reichende Partikeln zerfallen sind.

Es wurde nun gefunden, daß ein solcher Katalysator wieder eingesetzt werden kann, wobei er eine höhere Aktivität als der frisch eingesetzte bzw. zuvor eingesetzte aufweist, wenn man den Katalysator nach Abfall der Aktivität aus der Reaktionszone ausbaut, vom Feinkornanteil absiebt und den größeren Anteil erneut, gegebenenfalls nach Ergänzung der abgesiebten Menge des Feinkorns durch frischen Katalysator, einsetzt.

Das Verfahren läßt sich beliebig oft wiederholen, wobei überraschenderweise mit steigender Wiederholung die Aktivität des Katalysators ansteigt und bei jeweils gleichen Reaktionszeiten der Anteil an zerfallenen Katalysatorkörnern kleiner wird. Es ist auch möglich, die nach dem Absieben des Feinkorns fehlende Katalysatormenge anstatt durch frischen Katalysator auch durch von seinem Feinkornanteil abgetrennten Katalysator aus anderen Chargen zu ergänzen. Bei dem Absieben des Katalysators sollen z. B. die Körner mit einem kleineren Durchmesser als 10 mm entfernt werden.

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff aus Formamid

Anmelder:
Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:
Dr. Hans Georg Schwarz,
Dr. Rolf Lühdemann,
Dr. Erwin Hartert, Ludwigshafen/Rhein

2

Beispiel

Ein in bekannter Weise hergestellter Eisenoxyd-Zinkoxyd-Katalysator, der auf Kieselsäuresträngen mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 10 bis 12 mm aufgebracht ist, wird in die Röhren eines an sich bekannten Spaltofens eingebracht. Diese Röhren sind aus einer Eisenlegierung hergestellt, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 000 796 beschrieben ist und die z. B. neben Eisen 13% Chrom, 1% Aluminium, 1% Silicium, weniger als 1% Mangan und etwa 0,1% Kohlenstoff enthält. Das Formamid wird in bekannter Weise bei einem Druck von 95 Torr und einer Temperatur von 390 bis 400°C am Ausgang des Spaltofens gespalten. Bei einem Formamidumsatz von 95 bis 97%, der im Laufe eines Jahres langsam auf 86 bis 88% abfällt, werden anfänglich 92% Ausbeute an Cyanwasserstoff erhalten, die sich in dieser Zeit auf 87% vermindert. Der Widerstand der Katalysatorschicht vergrößert sich dabei um etwa 30 Torr. Die zeitliche Ausbeuteänderung ist in der Figur als Kurve I dargestellt. In der Figur ist auf der Abszisse die Zeit in Monaten und auf der Ordinate die Ausbeute an Blausäure, bezogen auf eingesetztes Formamid, aufgetragen. Beim Entleeren der Rohre wird eine teilweise Vergrusung der Katalysatorkörner festgestellt.

Der Katalysator wird nun auf die ursprüngliche Korngröße abgesiebt, wobei etwa 25% Feinanteil wegfallen. Der abgetrennte Anteil wird durch frischen Katalysator ergänzt. Unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben, wird anfänglich eine Ausbeute an Cyanwasserstoff von etwa 94% erzielt, die im Laufe von erst 18 Monaten auf 90% zurückgeht. Die zeit-

BEST AVAILABLE COPY

liche Änderung der Katalysatoraktivität ist in der Figur als Kurve II dargestellt. Nach Absieben des Katalysators liegt der Feinkornanteil nur noch bei 10 bis 15%. Beim dritten Einsatz des Katalysators werden unter gleichen Bedingungen bei einer Versuchsdauer von etwa 18 Monaten Ausbeuten von über 94% erzielt, die langsam auf etwa 90% abfallen. Der Abfall der Ausbeute ist in der Figur durch Kurve III veranschaulicht. Der Katalysator wird nach dieser Zeit abgesiebt und das abgetrennte Grob- 10 korn erneut eingesetzt.

Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbundene Fortschritt zeigt sich in einer erhöhten Blausäureausbeute sowie einer beträchtlich verlängerten Haltbarkeit des bereits eingesetzten Kataly- 15

sators, was gleichzeitig einen weniger häufigen Katalysatorwechsel und geringeren Katalysatorverbrauch bedingt.

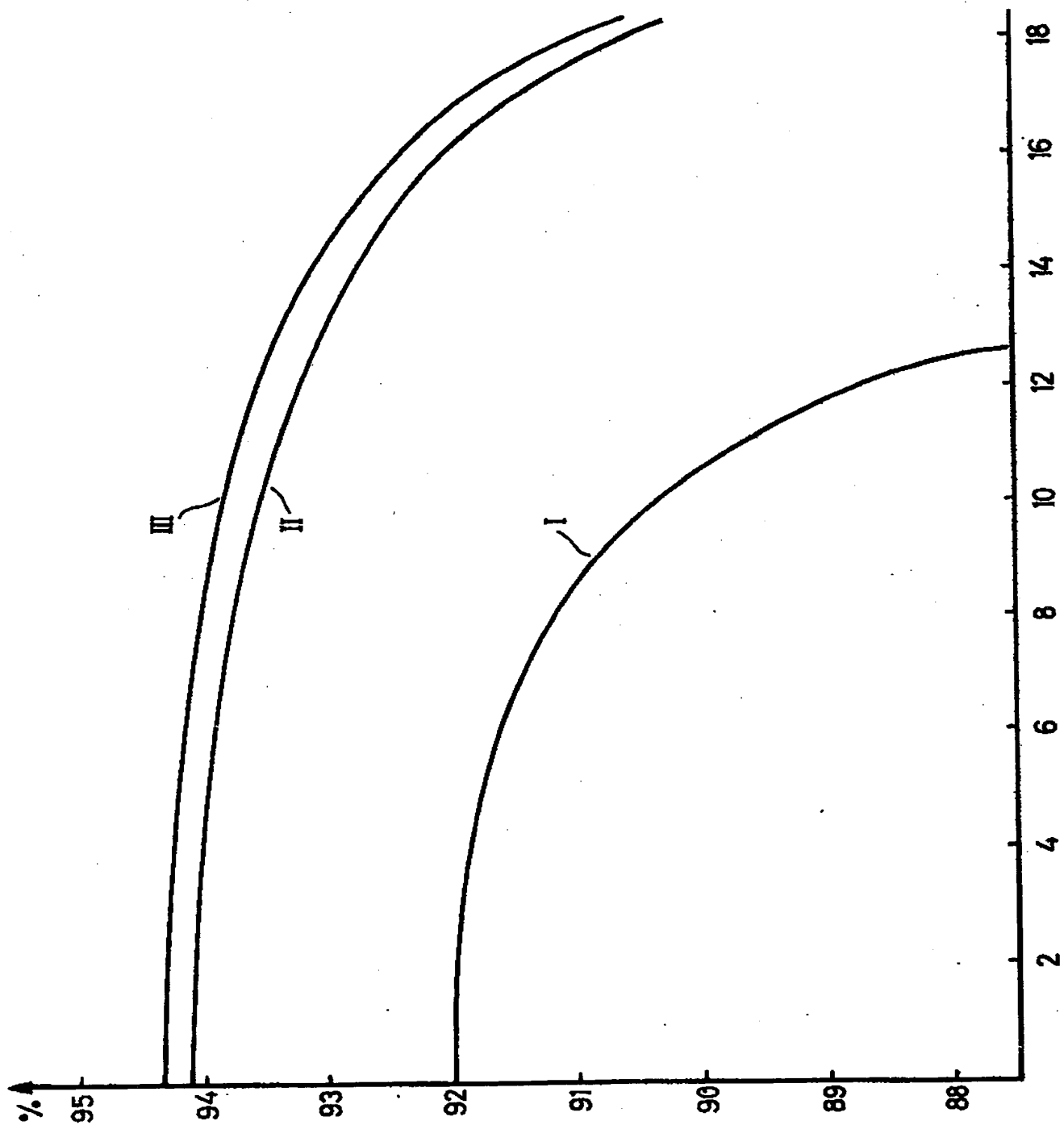
Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch Spaltung von Formamid bei vermindertem Druck unter Verwendung an sich bekannter Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Abfall der Katalysatoraktivität den Katalysator aus der Reaktionszone ausbaut, vom Feinkornanteil absiebt und den größeren Anteil erneut, gegebenenfalls nach Ergänzung des abgesiebten Feinkornanteils durch frischen Katalysator, einsetzt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



Boric acid recovery. James E. Helbig, David O. Nelsen, Robert E. Pennington, and Isaac J. Satterfield (to Esso Research and Engineering Co.). U.S. 3,232,704 (Cl. 23-149), Feb. 1, 1966, Appl. March 21, 1962; 5 pp. A process for recovering boric acid from a mixt. of reaction products formed in the oxidn. of a naphthene with O at 100-350° in the presence of boric acid, metaboric acid, boric oxide, an alkyl ester of orthoboric acid or of metaboric acid, or a cycloalkyl ester of metaboric acid. The mixt. is hydrolyzed and the oil and aq. phases sepd. The aq. phase is extd. with a cyclic alc. of the same no. of C atoms as the naphthene oxidized. Pure boric acid is recovered from the aq. phase. Thus, in the oxidn. of cyclohexane in the presence of cyclohexyl metaborate at 140-90° and 80-300 psi. with air as the source of O, a 15% conversion with 85% selectivity to cyclohexanol and cyclohexanone is obtained. The data on a flow diagram are 250 g. cyclohexane charge, 158.4 g. oxidn. products recovered, of which boric acid = 10.8 g. and org. acid = 4.0 g. The amt. of metaborate charged is not given. Similar examples with cyclooctane and cyclododecane are described, but no quant. data are given.

Preparation of hydrogen cyanide from formamide. Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G. (by Hans G. Schwarz, Rolf Luedemann, and Erwin Hartert). Ger. 1,209,561 (Cl. C 01c), Jan. 27, 1966, Appl. Dec. 18, 1963; 3 pp. The activity of the mixed oxide catalyst that is used for prep. HCN by cleavage of HCO-NH₂ can be regenerated by addn. of fresh catalyst. For example, the yield of HCN that can be obtained with fresh catalyst decreases from 92% to <88% after 12 months of use. If the finely divided catalyst is removed by sifting and fresh catalyst added to the residue, the yield is increased to 94% and the activity, as measured by the yield of HCN, is retained for ≥ 18 months.

Hydrogen fluoride. M. A. Skrebkov, A. M. Gus'kov, I. A. Galanin, G. P. Machin, and L. S. Sidorova. U.S.S.R. 176,263 (Cl. C 01b), Nov. 2, 1965, Appl. Oct. 26, 1963. HF is prepd. by decompn. of fluorspar with H₂SO₄ at 180-280°, followed by thermal treatment of the resulting mass at 280-1000° (preferably at 700°). From *Byul. Izobret. i Tovarnyykh Znakov* 1965(22), 23.

Extraction of iron from aqueous H₃PO₄ solutions. Israel Mining Industries-Institute for Research and Development. Neth. Appl. 6,501,914 (Cl. C 01b), Aug. 23, 1965; Israeli Appl. Feb. 20, 1964; 14 pp. H₃PO₄ for pharmaceutical and feeding purposes was obtained by extg. the Fe³⁺ salts, dissolved in the decompn. liquid of phosphate rock, with a suitable solvent before working up as described in Neth. Appl. 107,371. Aliphatic alics. (e.g. isoamyl alc., hexanol, octanol), ketones (e.g. diisobutyl ketone, cyclohexanone), and esters (e.g. amyl acetate) are suitable extn. solvents. Another solvent with a dielec. const. of 27-45 may be added. On the whole, the addn. of PhNO₂ to the solvent lessens the concn. of H₃PO₄ in the ext. Moreover, in the case of a mixt. of isoamyl alc. and PhNO₂, the concn. of Fe in the exts. increased and was max. at a mol. ratio PhNO₂/isoamyl alc. of 0.3. The small amt. of H₃PO₄ present in the org. ext. can be recovered after redn. of the Fe³⁺ to Fe²⁺ by extn. with water or by pptn. The org. soln. of H₃PO₄ returns to the process. Thus, the decompn. liquid mixed with a recycling FeCl₃-contg. acid ext. gave a liquid contg. P₂O₅ 104, HCl 61.5, CaCl₂ 290, Fe 4, and H₂O 825 g./l. One vol. of this soln. was extd. by 0.1-0.2 vol. isoamyl alc. in a multistage mixer-settler app. The org. ext. contained 17.8 g. Fe/l. and 40.7 g. P₂O₅/l. The remaining acid soln. contained 0.07 g. Fe/l. and 100 g. P₂O₅/l. The H₃PO₄ dissolved in the org. ext. was removed by liquid-liquid extn. with an acid FeCl₃ soln. The FeCl₃ was removed by washing with water. The solvent obtained returned to the production cycle.

Determination of the degree of depletion of sulfuric acid. Scientific-Research and Planning Institute on Complex Automation of the Petroleum and Chemical Industry (by M. I. Afanas'ev, S. Ya. Zvanski, E. M. Glotser, and V. D. Lyapicheva). U.S.S.R. 176,714 (Cl. C 01n), Nov. 17, 1965, Appl. April 4, 1964. To speed up the detn. and to avoid the effect of org. impurities on the accuracy, the degree of depletion of H₂SO₄ is detd. from the change in temp. as a result of the reaction taking place upon the mixing of H₂SO₄ and H₂O in a 1:1 ratio. From *Byul. Izobret. i Tovarnyykh Znakov* 1965(23), 58.

Aluminum hydroxide. Petroleum Scientific Research Institute (by E. M. Breshchenko, L. I. Ogloblina, V. E. Varshaver, and V. G. Remizov). U.S.S.R. 176,273 (Cl. C 01f), Nov. 2, 1965, Appl. Dec. 3, 1962. In a continuous process for prep. Al(OH)₃, freshly pptd. Al(OH)₃, after settling and filtration, was spray dried and then washed by a known technique. From *Byul. Izobret. i Tovarnyykh Znakov* 1965(22), 24.

Mixed metal-oxides. State of Israel. Neth. Appl. 6,402,639 (Cl. C 01g), Sept. 14, 1966, Appl. March 13, 1964; 10 pp. This product of the ferrite-type can be made by spraying a soln., suspension, slurry, or melt, contg. metal cations which can form the mixed oxide and 1 or more anions, which can form thermally decomposable salts with the metals; into the top of a cylindrical reaction vessel. At the bottom, hot gas is blown in and moves

countercurrently to the drops. In this way, ZnO·Fe₂O₃, NiO·Fe₂O₃, BaO·6Fe₂O₃, BaFeO₃, and the ferrites of Co, Cu, Mn, and Mo can be made. For example, 77.35 l./hr. of a soln. contg. HCl 1, FeCl₃ 24, and ZnCl₂ 12 wt. % is sprayed with a pressure of 2.1 kg./cm.² into the vessel. The gases moving countercurrently are at 700° and leave the vessel at 200°. The droplets are 50-200 μ. The particles collected from the bottom of the vessel consist of ZnO·Fe₂O₃ and Fe₂O₃ with no ZnO, indicating that the starting soln. should have contained more ZnCl₂. J. Siples

Finely divided white metallic oxides. British Titan Products Co. Ltd. Belg. 657,470, June 22, 1965; Brit. Appl. Dec. 24, 1963; 18 pp. Finely divided white metallic oxides are prepd. by vapor-phase oxidn. of a metal halide. Thus, the process was carried out in a plasma gun, as described in Belg. 628,095 (CA 60, 10258c). The water-cooled electrodes were a cathode of thoriated W and an anode ring of Ti surrounding the front part of the cathode. The app. was mounted on a vertical, 90 cm. SiO₂ tube with a collector for the TiO₂ at the bottom. A plasma arc was struck at 20 v. and 350 amp. in an atm. of Ar (25 l./min.). A gaseous mixt. of TiCl₄ (1 mole/min.), O (1.5 mole/min.), AlCl₃ (to give 2 wt. % Al₂O₃ in the TiO₂ product), and SiCl₄ to give 0.25% SiO₂ in the TiO₂ was passed through the arc and the resultant TiO₂ was collected at the bottom of the silica tube. The whiteness of the product was compared visually with standards.

Composite of potassium permanganate and activated alumina. Robert C. Lincoln and Harry E. Osment (to Kaiser Aluminum & Chemical Corp.). U.S. 3,226,332 (Cl. 252-184), Dec. 28, 1965, Appl. Jan. 14, 1965; 3 pp. A semicalcined Al₂O₃ was uniformly impregnated with aq.-KMnO₄ soln., granulated, and dried. Bayer Al₂O₃·3H₂O was partially calcined preferably by passing through a high-temp. gas flame, to a transition form of Al₂O₃ capable of partial rehydration, and sprayed with KMnO₄ soln. in a tumbling mill. Good nodulization occurred. To insure desired d. and strength, the nodules were partially rehydrated by holding in an oven. The nodules were then dried to prevent excess rehydration. E.g., coarse Al₂O₃·3H₂O was calcined to a loss on ignition of 5-10%, ground to 66-77% minus 325 mesh and impregnated with 85 g./l. KMnO₄ soln., (giving 2.5% MnO₂ on a dry basis in the product). Rehydration was performed by holding the nodules for 8 hrs. at 95°. The product is an activated-alumina support uniformly impregnated with oxidizing agent KMnO₄. The spherical shape is suited for use in treating fluid streams.

Blamuth and molybdenum oxides. M. A. Dalin, R. I. Shenderova, and G. G. Akopova. U.S.S.R. 176,257 (Cl. B 01j), Nov. 2, 1965, Appl. May 11, 1962. To recover the title oxides from the dust of a Bi-Mo catalyst, the latter is treated with NaOH. The resulting Bi hydroxide ppt. is converted to the nitrate and oxide by known techniques; the filtrate is treated with H₂S, and the Mo thio salt formed is decompd. with H₂SO₄ with subsequent calcining of the MoS₃ to the oxide. From *Byul. Izobret. i Tovarnyykh Znakov* 1965(22), 21.

Litharge. National Lead Co. Neth. Appl. 302,482 (Cl. C 01g), Oct. 25, 1965; U.S. Appl. Dec. 28, 1962; 15 pp. Molten lead, 500-522 kg./hr., is dispersed in 114-136 kg. PbO at 400-60° by a high-speed stirrer (300 rpm.) in a modified Barton reaction vessel, contg. a baffle plate, while excess air for the oxidn. is fed through a tube to the bottom of the vessel. A part of the reactor product is entrained with the excess air leaving the reactor, is cooled, and fed to a cyclone where the heavier metallic Pb particles are removed from the bottom and returned to the reactor, while the lighter, finely divided PbO particles are taken from the top and led into a settling chamber. The product thus obtained has an av. diam. of 5 μ, bulk d. 1.22-1.53 g./cc., acid absorption no. 160-80, metallic Pb <2%, and contains 0.11 × 10¹⁰ particles/cm³.

Calcium boride. Ural Scientific-Research Chemical Institute (by A. P. Sachko). U.S.S.R. 176,271 (Cl. C 01b), Nov. 2, 1965, Appl. April 1, 1963. The title compd. is prepd. by reducing Ca borate with C-contg. substances by high-temp. calcination of the charge components and subsequent leaching of the sintered mass. The components, taken in stoichiometric amts., are calcined at 1400-1600° for 4 hrs. at a residual pressure of 0.1-00 mm. Hg, followed by the usual treatment of the sintered mass. From *Byul. Izobret. i Tovarnyykh Znakov* 1965(22), 24.

Crystalline aluminosilicate. Socony Mobil Oil Co., Inc. Neth. Appl. 6,502,333 (Cl. C 01b), Aug. 30, 1965, U.S. Appl. Feb. 27, 1964; 11 pp. This compd. was prepd. from a Si-contg. xerogel or from a xerogel based on SiO₂ and Al₂O₃. Thus, a cryst. aluminosilicate was prepd. from a reaction mixt. contg. Na₂O:SiO₂ (mole ratio between oxides 0.25:1 to 2:1), SiO₂:Al₂O₃ (2:1 to 60:1), H₂O:Na₂O (15:1 to 300:1) whereby at least a part of the SiO₂ or SiO₂ and Al₂O₃ was obtained from a xerogel. A xerogel contg. an aq. soln. of an alkali metal hydroxide (NaOH or Na aluminate) was added to the reaction mixt. which was then subjected to a hydrothermal reaction (80-121°) long enough to form the title compd. For example, 3 g. calcined SiO₂·Al₂O₃ xerogel powder contg. Al₂O₃ 9.5 and SiO₂ 90.5 wt. % was mixed with 2.5 cc. NaOH (40%) and 10.5 cc. H₂O. The mixt. was